

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 11 日 (11.10.2001)

PCT

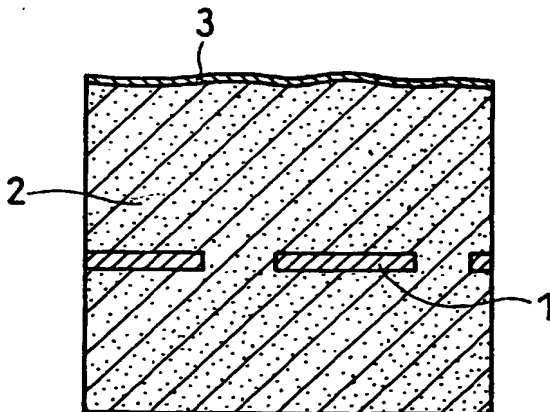
(10) 国際公開番号  
WO 01/75993 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/32, 4/52, 4/26, 10/30, 4/24, 4/80
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02907
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 3 日 (03.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-101943 2000 年 4 月 4 日 (04.04.2000) JP  
特願2001-101155 2001 年 3 月 30 日 (30.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山相龍 (NAKAYAMA, Soryu) [JP/JP]; 〒243-0203 神奈川県厚木市下荻野481-20 Kanagawa (JP). 湯浅浩次 (YUASA, Kohji) [JP/JP]; 〒253-0024 神奈川県茅ヶ崎市平和町1-13 Kanagawa (JP). 海谷英男 (KAIYA, Hideo) [JP/JP]; 〒570-0076 大阪府守口市滝井西町2-3 吉岡第一ビル 203号 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: NICKEL POSITIVE ELECTRODE PLATE AND ALKALINE STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: ニッケル正極板およびアルカリ蓄電池



(57) Abstract: A nickel-hydrogen storage battery hardly causing chemical slight short-circuit between the positive and negative electrodes and excellent in self-discharge resistance characteristic, wherein a nickel positive electrode is made by impregnating a porous nickel sintered substrate with an active material mainly made of nickel hydroxide and by forming a manganese compound layer containing manganese having a valence number of two or more on the substrate, and an alkaline storage battery is fabricated by using such a nickel positive electrode.

(57) 要約:

正極および負極間の化学的微短絡の形成を抑制し、耐自己放電特性に優れたニッケル-水素蓄電池を提供すべく、ニッケル正極を、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填し、さらにその表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物層を形成して作製し、このニッケル正極を用いてアルカリ蓄電池を構成する。

WO 01/75993 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## ニッケル正極板およびアルカリ蓄電池

## 技術分野

本発明は、アルカリ蓄電池、アルカリ蓄電池に用いられるニッケル正極板、およびこれらの製造方法に関する。

## 背景技術

密閉型ニッケル－水素蓄電池は、環境に優しく、高いエネルギー密度および出力などを発揮する電池として、通信機器およびパソコンなどのコードレス機器および電子機器の電源に広く使用されるようになってきた。また、ニッケル－水素蓄電池は、大電流での充放電が不可欠な電動工具および電気自動車などに採用されている。

ニッケル－水素蓄電池は、水酸化ニッケルを活物質として含むニッケル正極と、水素を活物質とする水素吸蔵合金からなる負極とを、耐アルカリ性セパレータを介して積層し、得られる積層体に約7～8規定のアルカリ電解液を含浸させ、これを密閉することにより得られる。

このようなニッケル－水素蓄電池は、一般に、ニッケル－カドミウム蓄電池に比較して高い自己放電速度を有するという欠点がある。正極活物質の分解速度を促進する要因の一つは、水素が正極活物質を還元する点にあると考えられる。水素吸蔵合金からなる負極を用いたニッケル－水素蓄電池は、電池内に常に水素分圧が存在し、水素が正極活物質を還元して放電させるという自己放電反応を引き起こす。

また、活物質である水酸化ニッケルは比較的低い電子伝導性を有する。そこで、放電時の作動電圧の低下を抑制し、かつ高温での正極活物質の

利用率を高く保つため、高導電性物質である水酸化コバルトが正極に添加されている。このような正極を用いて構成されたニッケル-水素蓄電池において、充電時に正極中の水酸化コバルトは充電され、導電剤として機能する $\beta\text{-Co(OH)}_2$ になる。この $\beta\text{-Co(OH)}_2$ は通常の充放電時には変化せず、また溶解度も小さいので安定である。しかし、電池に負荷をかけないで長期間放置して電池電圧が約1.0V以下になると、溶解度の大きい水酸化コバルトに転換する。また、電動工具および電気自動車などに用いられる場合には大電流放電が行われるため、正極は部分的に過放電状態となり、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ は水酸化コバルトに変化する。還元されたコバルト、特に正極表面部のコバルトはセパレータへ泳動してしまう。このような状態で電池を再充電すると、正極および負極の表面に接触しているセパレータ中のコバルトイオンが酸化され、正極および負極間に微小な導電経路（以下、「化学的微短絡」という。）が形成され、電池が自己放電してしまうという問題がある。

以上のような従来から知られている改良によれば、ニッケル-水素蓄電池の自己放電をある程度抑制することができるが、その効果は不十分であり、特に化学的微短絡の発生を抑制し得る有効な方法はまだ見出されていない。

一方、従来から自己放電を抑制するために、セパレータのスルホン化処理（特開昭62-115657号公報）、負極表面のスルホン化処理（特開平8-315810号公報）、および正極中へのマンガン化合物の添加（特開平5-121073号公報）などが提案されている。また、長期間の保存および放置後の電池容量の劣化を抑制するために、オキシ水酸化コバルトより強い酸化性を持つマンガン化合物を高分子化合物内に封入して得られるマイクロカプセルを電池内に配置することも提案されている（特開平8-255628号公報）。

しかし、オレフィン系樹脂をスルホン化処理して得られるセパレータを使用することが提案されているが、スルホン化処理によりセパレータの強度が低下することによって正極と負極との間の物理的短絡が起こりやすくなり、充放電サイクル寿命が短くなり得るという問題がある。

また、正極中にマンガン化合物を添加する場合、正極活物質および集電体の表面がマンガン化合物で覆われるため、電池の充電効率が低下し、大電流での充放電特性が低下してしまうという問題もある。さらに、オキシ水酸化コバルトより強い酸化性を持つマンガン化合物を高分子化合物内に封入して得られるマイクロカプセルを用いる場合、マイクロカプセルを破壊するために高温が必要であり、負極合金が酸化され易くなって負極の性能が劣化する。また、マイクロカプセルを破壊した後、負極中に拡散した強い酸化力を持つマンガン化合物イオンが合金を酸化し、負極の充放電性能を劣化させる。

本発明は、このような課題を解決するもので、電池の正・負極間に化学的微短絡が生じることを抑制すると共に耐自己放電特性に優れたニッケル-水素蓄電池を提供することを目的とするものである。

## 発明の開示

本発明のニッケル正極板は、多孔性ニッケル基板および前記基板に充填されたニッケル水酸化物からなる活物質を含む正極板であって、その表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物からなる層を有する。

前記活物質は、コバルト、亜鉛、マグネシウムおよびマンガンよりなる群から選択される少なくとも1種を含むニッケル水酸化物からなる固溶体であるのが有効である。

また、前記活物質は、その表面にコバルト水酸化物を有するのが有効

である。

また、前記マンガン化合物からなる層の厚さは0.1～20  $\mu\text{m}$ であるのが有効である。

さらに、本発明のアルカリ蓄電池は、上記ニッケル正極板、負極板、セパレータならびにアルカリ電解液からなる。

つぎに、本発明のニッケル正極の製造方法は、多孔性ニッケル基板にニッケル水酸化物からなる活物質を充填する第1工程、および活物質が充填された前記基板の表面にマンガン化合物からなる層を形成する第2工程を有する。

この製造方法においては、第2工程が、活物質が充填された前記基板を少なくとも1回充放電し、マンガンイオンを含む飽和アルカリ溶液中に浸漬することにより、前記基板の表面にマンガン化合物からなる層を形成する工程であるのが有効である。

また、第2工程が、活物質が充填された前記基板に電位を印加しながらマンガンイオンを含む飽和アルカリ溶液中に浸漬することにより、前記電極の表面にマンガン化合物からなる層を形成する工程であるのが有効である。

また、第2工程が、活物質が充填された前記基板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布し、前記基板に電位を印加しながらマンガンイオンを含む飽和アルカリ溶液中に浸漬することにより、前記基板の表面にマンガン化合物からなる層を形成する工程であるのが有効である。

また、本発明のアルカリ蓄電池の製造方法は、正極板、負極板またはセパレータに金属マンガ粉末または2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を保持させる第1工程、前記正極板、負極板およびセパレータならびにアルカリ電解液を用いて電池を組み立てる第2工程、



および得られた電池を少なくとも 1 回充放電する第 3 工程を有する。

この場合、第 1 工程が、前記正極板の表面に 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布する工程であるのが有効である。

また、第 1 工程が、前記セパレータの表面に 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布する工程であるのが有効である。

また、第 1 工程が、前記負極板の表面に 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布する工程であるのが有効である。

第 1 工程が、前記負極板に金属マンガン粉末または 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を含ませる工程であるのが有効である。

また、第 1 工程が、前記セパレータをマンガン塩水溶液に浸漬してから、アルカリ水溶液に浸漬することにより、前記セパレータの細孔内に水酸化マンガンを生成させる工程、および得られた水酸化マンガンを含むセパレータを不活性雰囲気中または減圧下で乾燥する工程からなるのが有効である。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明のニッケル正極板の要部の概略縦断面図である。

図 2 は比較ニッケル正極板の要部の概略縦断面図である。

図 3 は比較ニッケル正極板の要部の概略縦断面図である。

図 4 は本発明のニッケル正極板の要部の概略縦断面図である。

図 5 は比較ニッケル正極板の要部の概略縦断面図である。

図 6 は比較ニッケル正極板の要部の概略縦断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 1. ニッケル正極板およびアルカリ蓄電池について

上記目的を達成するために本発明は、多孔性ニッケル基板（特に焼結基板）にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填して得られる正極板であって、前記正極板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガ化合物からなる層が形成された正極板である。

この正極板と、負極板と、セパレータとアルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池を構成することによって、優れた耐自己放電特性、高い充電効率、および優れた大電流充放電特性を有するニッケル-水素蓄電池を提供することができる。

また、本発明の多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填して得られる正極板においては、前記活物質として、ニッケル水酸化物に、コバルト、亜鉛、マグネシウムおよびマンガよりなる群から選択される少なくとも1種を固溶させて得られる固溶体を用い、前記正極板の表面に2以上の価数を有するマンガを含むマンガ化合物からなる層を形成してもよい。

この正極板と、負極板と、セパレータとアルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池を構成することによって、優れた耐自己放電特性、放電時における高い作動電圧、高温での活物質の高い利用率、および長寿命を実現したニッケル-水素蓄電池を提供することができる。

特に、活物質である水酸化ニッケルにコバルトを固溶させることにより、放電時の作動電圧の低下が抑制されて、高温でも正極活物質の利用率が高くなる。また、特に亜鉛またはマグネシウムを固溶させることにより、電池を過充電した時の正極板の膨潤が防止されてセパレータ中の電解液量に変化せず、充放電サイクル寿命を延ばすことができる。また、マンガンを固溶させることにより、正極活物質の容量が大きくなり、高容量の電池を得ることが可能である。

また、本発明においては、前記活物質の表面にコバルト水酸化物を有

するのが好ましい。すなわち、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填して得られる正極板において、前記活物質が、ニッケル水酸化物に、コバルト、亜鉛、マグネシウムおよびマンガンよりなる群から選択される少なくとも1種を固溶させて得られる固溶体からなり、さらに前記活物質の外側にはコバルト水酸化物からなる層が形成されており、前記正極板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物からなる層が形成されていてよい。

この正極板と、負極板と、セパレータとアルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池を構成することによって、電池電圧が低下したり大電流で充放電を行ったりした場合でも、正極および負極間の化学的微短絡の形成を抑制し、優れた耐自己放電特性、放電時における高い作動電圧、高温での活物質の高い利用率を実現したニッケル-水素蓄電池を提供することができる。これは、上述のような条件下での電池内の正極からのコバルトの溶出を抑制できるためであると考えられる。

上述のように、放電時の電池の作動電圧の低下を抑制し、40℃以上の高温でも正極の活物質の利用率を高くするため、従来から、ニッケル正極板に高導電性物質である水酸化コバルトを添加したり、活物質の表面に導電性の高いコバルト水酸化物からなる被覆層が設けられたりしている。このような正極板を用いるアルカリ蓄電池では、電池電圧が低下した時に、正極板の表面近傍のコバルトが溶出しやすくなる。

これに対し、本発明では、ニッケル正極板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物からなる層を形成することにより、セパレータへ泳動しようとするコバルトイオンが高次のマンガン層で酸化され、捕捉される。これにより、セパレータ中にコバルトイオンが存在しないため、電池を再充電しても正極および負極間に化学的微短絡が形成されないという効果を奏する。

さらに、前記正極板の表面に設けたマンガン化合物からなる層の厚みは、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。マンガン化合物からなる層の厚みを $0.1 \mu\text{m}$ より薄くすると、正極活物質における水素の酸化速度を低下させる効果が小さくなり、また、正極からのコバルトイオンの溶出を十分に抑制できず、耐自己放電特性を向上させる効果が小さくなる傾向にあるからである。また、マンガン化合物からなる層の厚みを $20 \mu\text{m}$ より厚くすると、正極活物質における水素の酸化速度とコバルトイオンの溶出を十分に抑制できるが、活物質の充電効率が低下してしまう傾向にあるからである。そのため、本発明の正極板表面のマンガン化合物層の厚みは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。さらには、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。

## 2. ニッケル正極板の製造方法について

上述のような本発明に係るニッケル正極板は、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物からなる活物質を充填する第1工程、および前記活物質が充填された前記基板の表面にマンガン化合物からなる層を形成する第2工程を経て製造することができる。具体的には、以下のような製造方法により前記ニッケル正極板を製造することができる。

まず、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填した後、前記基板の充放電を少なくとも1回行い、マンガンイオンの飽和アルカリ液中に浸漬して処理することにより本発明のニッケル正極板を製造することができる。すなわち、第2工程が、活物質が充填された前記基板の充放電を少なくとも1回行い、マンガンイオンを含む飽和アルカリ溶液中に浸漬することにより、前記基板の表面にマンガン化合物からなる層を形成する工程である。

マンガンイオンの飽和アルカリ液中に浸漬処理する前の前記基板の充

放電を行うことにより、活物質であるニッケル水酸化物が 2 以上の価数を有する酸化物となり、アルカリ液中のマンガンイオンが前記基板表面に存在する 2 以上の価数を有するニッケル酸化物と接触して酸化され、不溶性の高次酸化物となり、所望のマンガン化合物からなる層を形成することができる。

また、本発明のニッケル正極基板は、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填した後、前記基板に電位を印加しながらマンガンイオンの飽和アルカリ液中に浸漬して処理することにより得られる。

すなわち、この場合、第 2 工程が、活物質が充填された前記基板に電位を印加しながらマンガンイオンを含む飽和アルカリ溶液中に浸漬することにより、前記電極の表面にマンガン化合物からなる層を形成する工程である。

この製造方法によれば、電位を印加している間にアルカリ液中のマンガンイオンが前記基板の表面上で直接酸化され、不溶性の高次酸化物となり、所望のマンガン化合物からなる層を形成することができる。

さらに、本発明のニッケル基板は、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填した後、前記基板の表面に 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布し、前記基板に電位を印加しながらアルカリ液中に浸漬処理することにより製造することができる。

すなわち、この場合、第 2 工程が、活物質が充填された前記基板の表面に 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布し、前記基板に電位を印加しながらマンガンイオンを含む飽和アルカリ溶液中に浸漬することにより、前記基板の表面にマンガン化合物からなる層を形成する工程である。

この製造方法によれば、前記 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガ化合物を塗布した基板をアルカリ液中に浸漬し、電位を印加することにより前記 2 以上の価数を有するマンガが前記基板の表面上で酸化され、不溶性の高次酸化物となり、所望のマンガ化合物からなる層を形成することができる。

### 3. アルカリ蓄電池の製造方法について

本発明は、上述のニッケル正極板を用いたアルカリ蓄電池にも関する。

このアルカリ蓄電池は、正極板、負極板またはセパレータに金属マンガ粉末または 2 以上の価数を有するマンガを含むマンガ化合物を保持させる第 1 工程、前記正極板、負極板およびセパレータならびにアルカリ電解液を用いて電池を組み立てる第 2 工程、および得られた電池を少なくとも 1 回充放電する第 3 工程を経て製造することができる。具体的には、以下のようにして製造することができる。

まず、本発明のニッケル正極板を用いたアルカリ蓄電池は、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填した後、前記基板の表面に 2 以上の価数を有するマンガを含むマンガ化合物を塗布した基板（いわゆる正極板の前駆体）と、負極板と、セパレータとアルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池を構成し、前記電池を少なくとも 1 回充放電を行うことにより製造することができる。すなわち、この場合、第 1 工程が、前記正極板を構成する基板の表面に 2 以上の価数を有するマンガを含むマンガ化合物を塗布する工程である。

この製造方法によれば、構成した電池の充放電を 1 回以上行うことにより、正極活物質であるニッケル水酸化物が 2 以上の価数を有するニッケルを含む酸化物となり、この酸化物が一定時間放置されることにより、正極板の表面に塗布された 2 以上の価数を有するマンガを含むマンガ

ン化合物がイオン化される。そして、その場で2以上の価数を有するニッケルを含むニッケル酸化物に酸化され、正極板の表面上で不溶性の高次酸化物となり、所望のマンガン化合物からなる層が形成される。この場合、2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物のイオン化速度を促進するために、40℃～70℃の雰囲気で放置することが好ましい。

また、本発明の多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填して得られる正極板と、負極板と、セパレータとアルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池は、表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布したセパレータを用いて電池を構成し、前記電池の充放電を少なくとも1回行うことにより製造することができる。すなわち、この場合、第1工程が、セパレータの表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布する工程である。

この製造方法によれば、構成した電池の充放電を少なくとも1回行うことにより、正極活物質であるニッケル水酸化物が2以上の価数を有するニッケルを含む酸化物となる。そして、これが放置されることにより、セパレータの表面に塗布した2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物が電解液中に溶解し、正極板の表面へ泳動する。さらに、正極板の表面上で2以上の価数を有するニッケルを含む酸化ニッケルに酸化されて、不溶性の高次酸化物となり、所望のマンガン化合物からなる層が形成される。なお、2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物のイオン化速度を促進するために、40℃～70℃の雰囲気で放置することが好ましい。

さらに、本発明の多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填して得られる正極板と、負極板と、セパレータとアルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池は、表面に2以上の価数を有す

るマンガンを含むマンガン化合物を塗布した負極を用いて電池を構成し、前記電池の充放電を少なくとも1回行うことにより製造することができる。すなわち、この場合、第1工程が、負極板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布する工程である。

この製造方法によれば、構成した電池の充放電を1回以上行うことにより、正極活物質であるニッケル水酸化物が2以上の価数を有するニッケルの酸化物となる。そして、これがさらに放置されることにより、電池の内部で負極板の表面に塗布した2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物が電解液へ溶出し、セパレータを經由して正極側へ泳動する。正極板表面に到達したマンガニオンが2以上の価数を有するニッケルを含む酸化ニッケルに酸化され、不溶性の高次酸化物となり、正極板の表面に所望のマンガン化合物からなる層が形成される。この場合も、2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物のイオン化速度を促進するために、40℃～70℃の雰囲気中で放置することが好ましい。

また、本発明の多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填して得られる正極板と、負極板と、セパレータとアルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池は、2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物またはマンガン金属粉末を添加または充填した負極板を用いて電池を構成し、前記電池の充放電を少なくとも1回行うことにより製造することができる。すなわち、この場合、第1工程が、前記負極板に金属マンガン粉末または2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を含ませる工程である。

この製造方法によれば、電池の充放電を少なくとも1回行った後、放置することにより、負極板に添加した2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物またはマンガン金属粉末が電解液中に溶出し、セパ



レータを経由して正極側へ泳動する。そして、正極板の表面に到達したマンガンイオンが2以上の価数を有するニッケルを含む酸化ニッケルに酸化され、不溶性の高次酸化物となり、正極板の表面に所望のマンガン化合物からなる層が形成される。なお、ここでも、2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物のイオン化速度を促進するために、40℃～70℃の雰囲気中で放置することが好ましい。

さらに、本発明の多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填して得られる正極板と、負極板と、セパレータとアルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池は、前記セパレータをマンガン塩水溶液に含浸させる工程と、前記セパレータをアルカリ水溶液で中和させてセパレータ中に水酸化マンガンを生成させる工程と、前記セパレータを不活性雰囲気中または減圧下（真空中）で乾燥する工程と、前記電池の充放電を少なくとも1回行う工程とを経て製造することができる。すなわち、この場合、第1工程が、前記セパレータをマンガン塩水溶液に浸漬してから、アルカリ水溶液に浸漬することにより、前記セパレータの細孔内に水酸化マンガンを生成させる工程、および得られた水酸化マンガンを含むセパレータを不活性雰囲気中または減圧下で乾燥する工程からなる。

この製造方法によれば、構成した電池の充放電を1回以上行うことにより、正極活物質であるニッケル水酸化物は2以上の価数を有するニッケルを含む酸化物となる。そして、これをさらに放置することにより、セパレータの内部に含まれた2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物が電解液中に溶解し、正極板の表面へ泳動する。そして、正極板の表面上で2以上の価数を有するニッケルを含む酸化ニッケルに酸化されて、不溶性の高次酸化物となり、所望のマンガン化合物からなる層が形成される。なお、ここでも、2以上の価数を有するマンガンを含

むマンガン化合物のイオン化速度を促進するために、40℃～70℃の雰囲気で放置することが好ましい。

以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

還元性雰囲気中でニッケル製のパンチングメタル上でニッケル粉末を焼結して得られた多孔度が約89%のニッケル焼結基板を、温度80℃、pH1.9で、濃度9.5モル/1の硝酸ニッケルおよび濃度0.06モル/1の硝酸コバルトを含む水溶液に浸漬し、80℃の温度で十分乾燥させた後、温度80℃、濃度25%の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、ニッケル塩を水酸化ニッケルに、またコバルト塩を水酸化コバルトに転換させた。ついで、前記基板について、充分な水洗によるアルカリ液の除去および乾燥という一連の活物質充填操作を7回繰り返し、水酸化ニッケルのニッケルの一部にコバルトを固溶させた活物質をニッケル焼結基板に充填した。

さらに、この基板を80℃で1時間率の電流で正極容量の135%まで充電し、1時間率の電流で正極容量の30%まで放電とする充放電を1サイクルとし、この充放電を2サイクル行った。その後、この基板を、80℃、硫酸マンガン飽和させた比重1.30の水酸化カリウム水溶液中に20分間浸漬し、ついで、充分に水洗して硫酸イオンを除去し、本発明に係るニッケル正極板aを製造した。得られた正極板aの構造を表す概略縦断面図を図1に示す。図1中、パンチングメタル1の両側には、基板を構成する焼結ニッケルと、そこに充填された活物質であるニッケル水酸化物およびコバルト水酸化物の固溶体からなる層2が保持され、さらに2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物からな

る層 3 が形成されている。

負極板は以下の方法により作製した。式： $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ （式中、Mmはミッシュメタルで希土類元素の混合物）で表される水素吸蔵合金粉末 100 重量部と、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース 0.15 重量部と、導電剤であるカーボンブラック 0.3 重量部と、結着剤であるスチレン-ブタジエン共重合体 0.8 重量部と、分散媒である水とを混合し、ペーストを調製した。このペーストをパンチングメタルからなる芯材に塗布し、乾燥および加圧を行い、さらにその表面にフッ素樹脂粉末をコーティングした後、所定サイズに切断し、容量 2200 mAh の水素吸蔵合金負極 a を作製した。

この負極 a と容量 1500 mAh の正極板 a およびポリプロピレン製不織布セパレータとを組み合わせ、渦巻き状に巻回して電極群を構成し、得られた電極群を金属ケースに挿入した。その後、比重 1.30 の水酸化カリウム水溶液に 40 g/l の水酸化リチウムを溶解した所定量の電解液を注入し、ケースの上部を封口板で密閉して、公称容量 1500 mAh の本発明に係るアルカリ蓄電池 A を構成した。

#### 比較例 1

マンガン化合物からなる層を形成しない他は、実施例 1 と同様にしてニッケル正極板 b を作製した。このニッケル正極板 b の概略縦断面図を図 2 に示す。図 2 中、パンチングメタル 1 の両側には、基板を構成する焼結ニッケルと、そこに充填された活物質であるニッケル水酸化物とコバルト水酸化物の固溶体からなる層 2 が保持されている。

ついで、このニッケル正極板 b を用いて、実施例 1 と同様にしてアルカリ蓄電池 A と同じ構成を有するアルカリ蓄電池 B を作製した。

## 比較例 2

実施例 1 においてニッケル正極板 a を作製した条件と同じ条件で、ニッケル焼結基板に活物質である水酸化ニッケルと水酸化コバルトとの固溶体を充填した後、この基板を温度 80℃、濃度 0.1 モル/l の硫酸マンガン水溶液に浸漬した。ついで、この基板を 80℃ の温度雰囲気下で充分乾燥させた後、温度 80℃、濃度 25% 水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬してマンガン塩を水酸化マンガんに転換させた。さらに、前記基板を十分に水洗して硫酸イオンを除去し、水酸化コバルトの表面を水酸化マンガんで覆った。そして、ニッケル正極板 a と同じ条件で、上記基板の充放電を 2 サイクル行い、比較例であるニッケル正極板 c を作製した。このニッケル基板 c の概略縦断面図を図 3 に示す。図 3 中、パンチングメタル 1 の両側には、基板を構成する焼結ニッケルと、そこに充填された活物質であるニッケル水酸化物とコバルト水酸化物の固溶体からなる層 2 が保持されている。また、層 2 には、2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物 3 が拡散している。

ついで、このニッケル正極板 c を用いて、実施例 1 のアルカリ蓄電池 A と同様にして比較例であるアルカリ蓄電池 C を作製した。

### [評価]

まず、上述のようにして作製したニッケル正極板 a ~ c の断面を、E P M A を用いて観察した。ニッケル正極板 a では、正極板の表面に平均厚み 8  $\mu$  m のマンガン化合物層が形成されていることが確認できた。正極板 b では、正極板の表面にマンガン化合物層はなかった。また、正極板 c においては、正極板の内部にマンガン化合物からなる層が形成され、正極板の表面にマンガン化合物層は殆ど形成されないことが観察された。

つぎに、上述のようにして作製したアルカリ蓄電池 A ~ C を用いて、

20℃で150mAで15時間充電し、300mAで電池の端子電圧が1.0Vに至るまで放電する充放電サイクルを、2サイクル行い、電池の初期活性化を行った。この後、高温での正極活物質の利用率、大電流放電特性および耐自己放電特性を評価した。

正極活物質の高温利用率は、50℃で150mAの電流で15時間充電を行った後、20℃で300mAで電池の端子電圧が1.0Vに至るまで放電を行い、それぞれの電池の放電容量を求め、初期の放電容量に対する割合を求めて評価した。その結果を充電効率として表1に示した。

また、大電流放電特性は、20℃で1500mAで1.2時間充電を行って、1500mAで電池の端子電圧が1.0Vに至るまで放電する充放電を10サイクル行った後、20℃で1500mAで1.2時間充電し、ついで7500mAで電池の端子電圧が0.8Vに至るまで放電を行い、電池の平均放電電圧および初期容量に対する放電容量の比を求めて評価した。その結果を表1に示した。

さらに、耐自己放電特性については、20℃で3000mAで0.6時間充電を行い、3000mAで電池の端子電圧が0.8Vに至るまで放電する充放電を100サイクル行った後、20℃で150mAで15時間充電し、ついで300mAで電池の端子電圧が1.0Vに至るまで放電を行い、それぞれの電池の放置前の放電容量を求めた。続いて、これらのアルカリ蓄電池A～Cを20℃で150mAで15時間充電した後、45℃の温度雰囲気下で30日間放置してから、20℃で300mAで電池の端子電圧が1.0Vに至るまで放電し、それぞれのアルカリ蓄電池の放置後の放電容量を求めた。その結果を容量維持率として表1に示した。

表 1

電池	50℃での正極 活物質の充電効率 (%)	大電流放電時 の放電容量比 (%)	大電流放電時 の平均放電電圧 (V)	45℃, 30日後 の容量保持率 (%)
A	80	82	1.01	80
B	80	81	1.00	72
C	72	74	0.91	78

表 1 から明らかなように、本発明に係るアルカリ蓄電池 A は、比較例 1 のアルカリ蓄電池 B に比べて正極活物質の充電効率および大電流放電特性は損なわず、高温放置後の容量保持率が高いことがわかる。

これは、実施例 1 のアルカリ蓄電池 A では、ニッケル正極板の表面に 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガ化合物からなる層が形成されており、水素による正極活物質の分解速度が抑制されることによると思われる。また、マンガ化合物からなる層は正極板の表面のみに形成したため、正極活物質間の電子伝導性は損なわれることがないので、正極の活物質の充電効率および大電流放電特性は損なわれていない。

また、比較例 2 のアルカリ蓄電池 C では、ニッケル正極板中にマンガンを添加することにより、正極板の表面ではなく、正極活物質と集電体の表面がマンガ化合物で覆われる。したがって、耐自己放電特性は向上しているが、正極活物質間の電子伝導性が損なわれ、充電効率および大電流充放電特性が劣っている。

なお、実施例 1 のアルカリ蓄電池に用いたニッケル正極板では、その表面に平均厚み 8  $\mu\text{m}$  のマンガ化合物からなる層を形成したが、1 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲であれば、実施例とほぼ同様に電池の正極活物質の充電

効率および大電流放電特性は優れ、高温放置後の容量保持率が高いアルカリ蓄電池を得ることができた。

また、実施例 1 のアルカリ蓄電池に用いたニッケル正極板としては、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填して正極板を構成した後、前記正極板の充放電を 2 回行い、マンガンイオンの飽和アルカリ液中に浸漬してアルカリ蓄電池を作製した。しかし、正極板に電位を印加しながらマンガンイオンの飽和アルカリ液中に浸漬処理して正極板および正極板の表面に 2 価のマンガン化合物を塗布した後、前記正極板に電位を印加しながらアルカリ液中に浸漬処理する正極板を用いても同様の作用効果を得ることができた。

また、実施例 1 のアルカリ蓄電池に用いたニッケル正極板においては、多孔性ニッケル焼結基板に充填した活物質はニッケル水酸化物にコバルトを固溶させて得られるものであったが、ニッケル水酸化物に亜鉛、マグネシウム、およびマンガンのいずれかの元素を固溶させて得られる活物質、また、ニッケル水酸化物にコバルト、亜鉛、マグネシウムおよびマンガンから選択される複数の元素を固溶させて得られる活物質を用いても同様の作用効果を得ることができた。

## 実施例 2

還元性雰囲気中で焼結して得られた多孔度が約 89 % のニッケル焼結基板を、温度 80 °C、pH 1.9 で、濃度 9.5 モル / l の硝酸ニッケルおよび濃度 0.06 モル / l の硝酸コバルトを含む水溶液に浸漬し、80 °C の温度で十分乾燥させた後、温度 80 °C、濃度 25 % の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、ニッケル塩を水酸化ニッケルに、またコバルト塩を水酸化コバルトに転換させた。ついで、前記基板について、充分な水洗によるアルカリ液の除去および乾燥という一連の活物質充填操

作を7回繰り返し、水酸化ニッケルに水酸化コバルトを固溶させたものでニッケル焼結基板を充填した。さらに、この正極板を、30℃、pH 2.5、濃度4.0モル/lの硝酸コバルト水溶液に浸漬し、80℃の温度雰囲気下で充分乾燥させた後、温度80℃、濃度25%の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、コバルト塩を水酸化コバルトに転換させた。

ついで、充分に水洗を行ってアルカリ溶液を除去した後、80℃で1時間率の電流で正極容量の135%まで前記基板を充電し、1時間率の電流で正極容量の30%まで放電とする充放電を2サイクル行い、この後、この基板を、80℃、硫酸マンガン飽和させた比重1.30の水酸化カリウム水溶液中に20分間浸漬し、さらに、充分に水洗を行って硫酸イオンを除去して、本発明に係るニッケル正極板dを作製した。

得られたニッケル正極板dの概略断面図を図4に示す。図4中、パンチングメタル1の両側には、基板を構成する焼結ニッケルと、そこに充填された活物質であるニッケル水酸化物とコバルト水酸化物の固溶体と、活物質を覆う水酸化コバルトとからなる層4が保持され、さらに、2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物からなる層3が形成されている。

このニッケル正極板dを用いて、実施例1のアルカリ蓄電池Aと同様にして、本発明のアルカリ蓄電池Dを作製した。

### 比較例3

マンガン化合物からなる層を形成しない他は、実施例2のと同様にしてニッケル正極板eを作製した。このニッケル正極板eの概略縦断面図を図5に示す。図5中、パンチングメタル1の両側には、基板を構成する焼結ニッケルと、そこに充填された活物質であるニッケル水酸化物とコバルト水酸化物の固溶体と、活物質を覆う水酸化コバルトとからなる



層 4 が保持されている。

ついで、このニッケル正極板 e を用いて、実施例 1 のアルカリ蓄電池 A と同じ構成を有する比較用のアルカリ蓄電池 E を作製した。

#### 比較例 4

実施例 3 においてニッケル正極板 d を作製した条件と同じ条件で、ニッケル焼結基板に活物質である水酸化ニッケルと水酸化コバルトとの固溶体を充填した後、活物質の表面を水酸化コバルトで覆い、さらに上記ニッケル正極板 c の場合と同じ条件で水酸化コバルトの表面を水酸化マンガンで覆った。ついでニッケル正極板 d と同じ条件で前記基板の充放電を 2 サイクル行い、比較例であるニッケル正極板 f を作製した。このニッケル正極基板 f の概略縦断面図を図 6 に示す。図 6 中、パンチングメタル 1 の両側には、基板を構成する焼結ニッケルと、そこに充填された活物質であるニッケル水酸化物とコバルト水酸化物の固溶体と、活物質を覆う水酸化コバルトかかなる層 4 が保持されている。

ついで、このニッケル正極板 f を用いて、実施例 1 のアルカリ蓄電池 A と同様にして比較例であるアルカリ蓄電池 F を作製した。

#### [評価]

まず、上述のようにして作製したニッケル正極板 d ~ f の断面を、E P M A を用いて観察した。ニッケル正極板 d では、水酸化ニッケルと水酸化コバルトの固溶体の上側が水酸化コバルトで覆われており、正極板の表面に平均厚み 8  $\mu$  m のマンガン化合物層が形成されていることが確認できた。正極板 e では、水酸化ニッケルと水酸化コバルトの固溶体の上側は水酸化コバルトで覆われていることが観察され、正極板の表面にマンガン化合物層はなかった。また、正極板 f においては、水酸化ニッケルと水酸化コバルトの固溶体の上側は水酸化コバルトで覆われてい

て、正極板の内部にマンガン化合物が形成され、正極板の表面にはマンガン化合物層は殆ど形成されてないことが観察された。

つぎに、上述のようにして作製したアルカリ蓄電池D～Fを用いて、実施例1と同様の電池試験を行った。その結果を表2に示した。

表 2

電池	50℃での正極 活物質の充電効率 (%)	大電流放電時 の放電容量比 (%)	大電流放電時 の平均放電電圧 (V)	45℃, 30日後 の容量保持率 (%)
D	9 2	9 1	1 . 0 5	8 0
E	9 2	9 2	1 . 0 3	6 2
F	8 0	8 4	0 . 9 5	7 1

表2から明らかなように、実施例2のアルカリ蓄電池Dは、比較例3のアルカリ蓄電池Eに比べて正極の活物質の充電効率および大電流放電特性は損なわず、高温放置後の容量保持率が高い。

これは、実施例2のアルカリ蓄電池Dでは、ニッケル正極板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物からなる層を形成したため、正極からセパレータへ泳動しようとするコバルトイオンが高次マンガン化合物からなる層で酸化され、捕捉される。これにより、セパレータ中にコバルトイオンが存在せず、電池を再充電すると正極および負極間に化学的微短絡が形成されないからであると思われる。また、マンガン化合物からなる層は正極板の表面のみに形成したため、正極活物質間の電子伝導性は損なうことがないので、正極の活物質の充電効率および大電流放電特性は損なわない。

一方、比較例のアルカリ蓄電池Eにおいては、ニッケル正極板の表面にマンガン化合物からなる層が形成されていないため、大電流放電する

ことにより、電池の正極が部分的に過放電状態となり、 $\beta\text{-CoOOH}$ が水酸化コバルトに変化する。そして、還元されたコバルト、特に正極板の表面部のコバルトはセパレータへ泳動してしまい、電池を再充電すると正極および負極表面に接触しているセパレータ中のコバルトイオンが酸化され、正極および負極間に化学的微短絡が生じ耐自己放電特性が著しく低下したものと考えられる。

また、比較例のアルカリ蓄電池Fでは、ニッケル正極中にマンガンを追加することにより正極板の表面ではなく、正極活物質と集電体の表面がマンガン化合物で覆われている。そのため、耐自己放電特性は向上したが、正極活物質間の電子伝導性が損なわれ、充電効率および大電流充放電特性が劣る。

なお、実施例2のアルカリ蓄電池に用いたニッケル正極板の表面には、平均厚み $8\text{ }\mu\text{m}$ のマンガン化合物からなる層を形成したが、 $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であれば、実施例とほぼ同様に電池の正極活物質の充電効率および大電流放電特性は優れ、高温放置後の容量保持率が大きいアルカリ蓄電池を得ることができた。

また、実施例2のアルカリ蓄電池に用いたニッケル正極板は、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填した後、前記基板の充放電を2回行い、マンガンイオンの飽和アルカリ液中に浸漬処理した後、アルカリ蓄電池を作製した。しかし、前記基板に電位を印加しながらマンガンイオンの飽和アルカリ液中に浸漬処理して得られる正極板、および前記基板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布した後、前記基板に電位を印加しながらアルカリ液中に浸漬処理して得られる正極板を用いても同様の作用効果を得ることができた。

また、実施例2のアルカリ蓄電池に用いたニッケル正極板において、

多孔性ニッケル焼結基板に充填した活物質は、ニッケル水酸化物にコバルトを固溶させたものであるが、ニッケル水酸化物に亜鉛、マグネシウム、およびマンガンのいずれかの元素を固溶させた活物質、またはニッケル水酸化物にコバルト、亜鉛、マグネシウム、およびマンガンから選択される複数の元素を固溶させた活物質を用いても同様の作用効果を得ることができた。

### 実施例 3

還元性雰囲気中で焼結して得られた多孔度が約 85 % のニッケル焼結基板を、温度 80 °C、pH 1.5 で、濃度 5.5 モル / l の硝酸ニッケルおよび濃度 0.06 モル / l の硝酸コバルトを含む水溶液に浸漬し、80 °C の温度で十分乾燥させた後、温度 80 °C、濃度 25 % の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、ニッケル塩を水酸化ニッケルに、またコバルト塩を水酸化コバルトに転換させた。ついで、前記基板について、充分な水洗によるアルカリ液の除去および乾燥という一連の活物質充填操作を 7 回繰り返す、水酸化ニッケルに水酸化コバルトを固溶させたものでニッケルの焼結基板を充填した。

さらに、この基板を 30 °C、pH 2.5、濃度 4.0 モル / l の硝酸コバルト水溶液に浸漬し、80 °C の温度雰囲気下で充分乾燥させた後、温度 80 °C、濃度 25 % 水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、コバルト塩を水酸化コバルトに転換させた。ついで、十分に水洗を行いアルカリ溶液を除去した後、この基板の表面に厚み 10  $\mu$ m の水酸化マンガンを塗布し、80 °C で乾燥を行い、本発明に係るニッケル正極板 g を作製した。

また、このニッケル正極板 g を用いて、実施例 1 のアルカリ蓄電池 A と同様にしてアルカリ蓄電池 G を作製した。

#### 実施例 4

水酸化マンガン層を設けないこと以外は、実施例 3 のニッケル正極板 g と同様にして本発明の実施例 4 に係るニッケル正極板 h を作製した。

ついで、ポリプロピレン製不織布セパレータの片面（正極と対向する面）に厚み  $10\ \mu\text{m}$  の水酸化マンガン塗布した後、実施例 4 におけるセパレータ h を作製した。

上記セパレータ h とニッケル正極板 h を用いること以外は、実施例 1 のアルカリ蓄電池 A と同様にして本発明の実施例 4 のアルカリ蓄電池 H を作製した。

#### 実施例 5

水酸化マンガン層を設けないこと以外は、実施例 3 のニッケル正極板 g と同様にして本発明の実施例 5 に係るニッケル正極板 i を作製した。

ついで、水素吸蔵合金負極板の表面に厚み  $10\ \mu\text{m}$  の水酸化マンガン塗布し、乾燥した後、実施例 5 における負極板 i を作製した。

上記負極板 i とニッケル正極板 i を用いること以外は、実施例 1 のアルカリ蓄電池 A と同様にして本発明の実施例 5 のアルカリ蓄電池 I を作製した。

#### 実施例 6

水酸化マンガン層を設けないこと以外は、実施例 3 のニッケル正極板 g と同様にして本発明の実施例 6 に係るニッケル正極板 j（比較例 3 の正極板 e と同じ構成）を作製した。

つぎに、実施例 1 におけるアルカリ蓄電池 A の水素吸蔵合金負極の作製方法において、ペーストの中に水素吸蔵合金 100 重量部に対して水

酸化マンガンを含む5.0重量部添加したこと以外は、実施例1と同様にして負極板aと同じ構成を有する負極板jを作製した。

上記負極板jとニッケル正極板jを用いること以外は、実施例1のアルカリ蓄電池Aと同様にして本発明の実施例6のアルカリ蓄電池Jを作製した。

#### 実施例7

水酸化マンガン層を設けないこと以外は、実施例3のニッケル正極板gと同様にして本発明の実施例7に係るニッケル正極板k（比較例3の正極板eと同じ構成）を作製した。

ついで、ポリプロピレン製不織布セパレータを、30℃、濃度4.0モル/lの硫酸マンガン水溶液に浸漬し、ついで温度30℃、濃度25%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、マンガン塩を水酸化マンガンに転換させた。ついで、前記セパレータを十分に水洗してアルカリ溶液を除去し、真空乾燥させた後、所定サイズに切断し、厚み10μmの水酸化マンガンからなる層を有する本発明のセパレータkを作製した。

上記セパレータkとニッケル正極板kを用いること以外は、実施例1のアルカリ蓄電池電池Aと同様にして本発明の実施例7のアルカリ蓄電池Kを作製した。

#### 〔評価〕

上述のようにして作製したアルカリ蓄電池G～Kを用いて、20℃で電流150mAで15時間充電し、電流1500mAで正極容量の30%まで放電とする充放電を2サイクル行い、この後、前記電池を60℃で3日間放置した。これらの電池を実施例1と同様の電池試験に供した。その結果を表3に示した。また、比較のために、実施例2のアルカリ蓄電池Dの結果も表3に併せて示した。

表 3

電池	50℃での正極 活物質の充電効率 (%)	大電流放電時 の放電容量比 (%)	大電流放電時 の平均放電電圧 (V)	45℃, 30日後 の容量保持率 (%)
D	9 2	9 1	1 . 0 5	8 0
G	9 2	9 2	1 . 0 3	8 1
H	9 3	9 0	1 . 0 4	7 9
I	9 1	9 1	1 . 0 6	7 8
J	9 2	9 1	1 . 0 5	8 0

表 3 から、実施例 3 ～ 7 におけるアルカリ蓄電池 G ～ K の正極活物質の利用率、大電流放電特性および耐自己放電特性は実施例 2 のアルカリ蓄電池 D と同等の結果が得られた。

これは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、本発明のアルカリ蓄電池は、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填した後、前記基板の表面に 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガ化合物を塗布して得られる正極板と、負極板と、セパレータとアルカリ電解液とで構成される。この電池の充放電を 2 回行うことにより、正極活物質であるニッケル水酸化物と水酸化コバルトが 2 以上の価数を有するニッケルまたはコバルトを含む酸化物となる。そして、その後 60℃の雰囲気中で放置することにより、アルカリ蓄電池 G の正極板の表面に塗布されて未だ酸化されていなかった 2 以上の価数を有するマンガンを含む水酸化マンガンはイオン化され、正極板の表面で 2 以上の価数を有するニッケルを含むニッケル酸化物に酸化され、正極板の表面上で不溶性の高次マンガ化合物となり、所望のマンガ化合物

物からなる層が形成されたためであると考えられる。

また、実施例 4～7 のアルカリ蓄電池では、構成した電池の充放電を 2 回行うことにより、正極活物質であるニッケル水酸化物が 2 以上の価数を有するニッケルを含む酸化物となり、さらに 60℃ の雰囲気で放置することにより、セパレータおよび負極板表面に塗布した 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物、負極中に添加した 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物、またはセパレータ中に含有されている 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物が電解液中に溶解する。そして、このマンガン化合物が正極板の表面へ泳動した後、正極板の表面上で 2 以上の価数を有するニッケルを含む酸化ニッケルに酸化され不溶性の高次酸化物となり、所望のマンガン化合物からなる層が形成したことにより、耐自己放電特性が向上したものと考えられる。

なお、上記実施例 4～7 に代えて、セパレータの負極と対向する面に水酸化マンガン塗布した後アルカリ蓄電池を作製し、または負極中に金属マンガン粉末を添加した負極板を用いても同様の作用効果を得ることができた。

また、上記実施例 4～7 に代えて、多孔性ニッケル焼結基板にニッケル水酸化物を主体とする活物質を充填し、前記基板の充放電を少なくとも 1 回行った後、アルカリ蓄電池を構成し、構成した電池を充放電する前に 40℃ 以上の雰囲気で放置することにより同様の作用効果を得ることができた。

#### 産業上の利用の可能性

以上のように、本発明のニッケル正極板、負極板、セパレータおよびアルカリ電解液とからなる蓄電池においては、前記正極板の表面に 2 以



上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物からなる層を形成することにより、正極および負極間の化学的微短絡の形成を抑制し、耐自己放電特性に優れたニッケル－水素蓄電池を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 多孔性ニッケル基板および前記基板に充填されたニッケル水酸化物からなる活物質を含む正極板であって、その表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガ化合物からなる層を有するニッケル正極板。
2. 前記活物質が、コバルト、亜鉛、マグネシウムおよびマンガよりなる群から選択される少なくとも1種を含むニッケル水酸化物からなる固溶体である請求の範囲第1項記載のニッケル正極板。
3. 前記活物質が、その表面にコバルト水酸化物を有する請求の範囲第2項記載のニッケル正極板。
4. 前記マンガ化合物からなる層の厚さが0.1～20  $\mu\text{m}$ である請求の範囲第1～3項のいずれかに記載のニッケル正極板。
5. 請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のニッケル正極板、負極板、セパレータならびにアルカリ電解液からなるアルカリ蓄電池。
6. 多孔性ニッケル基板にニッケル水酸化物からなる活物質を充填する第1工程、および活物質が充填された前記基板の表面にマンガ化合物からなる層を形成する第2工程を有するニッケル正極板の製造方法。
7. 第2工程が、活物質が充填された前記基板を少なくとも1回充放電し、マンガニオンを含む飽和アルカリ溶液中に浸漬することにより、前記基板の表面にマンガ化合物からなる層を形成する工程である請求の範囲第6項記載のニッケル正極板の製造方法。
8. 第2工程が、活物質が充填された前記基板に電位を印加しながらマンガニオンを含む飽和アルカリ溶液中に浸漬することにより、前記電極の表面にマンガ化合物からなる層を形成する工程である請求の範囲第6項記載のニッケル正極板の製造方法。
9. 第2工程が、活物質が充填された前記基板の表面に2以上の価数

を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布し、前記基板に電位を印加しながらマンガニオンを含む飽和アルカリ溶液中に浸漬することにより、前記基板の表面にマンガン化合物からなる層を形成する工程である請求の範囲第 6 項記載のニッケル正極板の製造方法。

10. 正極板、負極板またはセパレータに金属マンガン粉末または 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を保持させる第 1 工程、前記正極板、負極板およびセパレータならびにアルカリ電解液を用いて電池を組み立てる第 2 工程、および得られた電池を少なくとも 1 回充放電する第 3 工程を有するアルカリ蓄電池の製造方法。

11. 第 1 工程が、前記正極板の表面に 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布する工程である請求の範囲第 10 項記載のアルカリ蓄電池の製造方法。

12. 第 1 工程が、前記セパレータの表面に 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布する工程である請求の範囲第 10 項記載のアルカリ蓄電池の製造方法。

13. 第 1 工程が、前記負極板の表面に 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を塗布する工程である請求の範囲第 10 項記載のアルカリ蓄電池の製造方法。

14. 第 1 工程が、前記負極板に金属マンガン粉末または 2 以上の価数を有するマンガンを含むマンガン化合物を含ませる工程である請求の範囲第 10 項記載のアルカリ蓄電池の製造方法。

15. 第 1 工程が、前記セパレータをマンガン塩水溶液に浸漬してから、アルカリ水溶液に浸漬することにより、前記セパレータの細孔内に水酸化マンガンを生成させる工程、および得られた水酸化マンガンを含むセパレータを不活性雰囲気中または減圧下で乾燥する工程からなる請求の範囲第 10 項記載のアルカリ蓄電池の製造方法。



1/2

FIG. 1

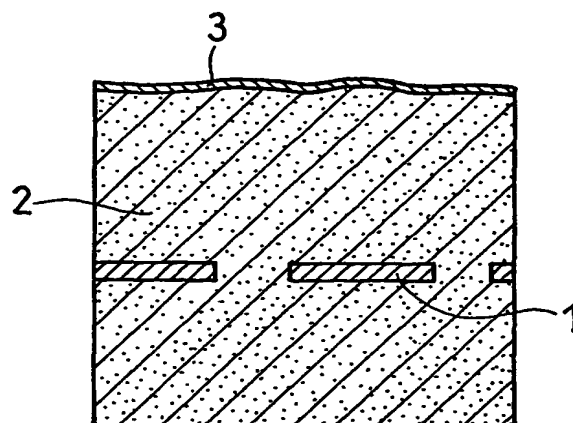


FIG. 2

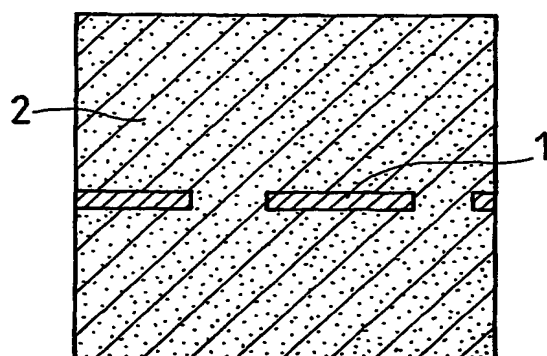
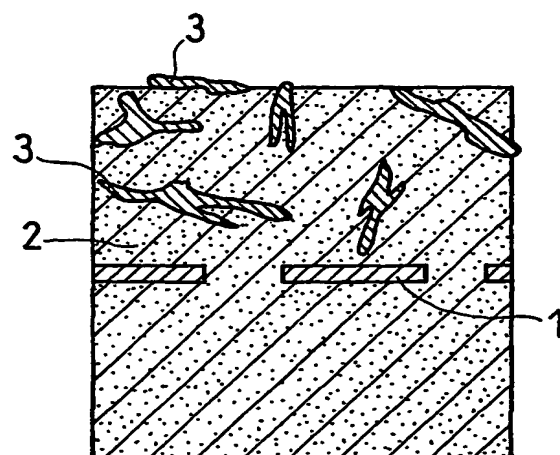


FIG. 3





2/2

FIG. 4

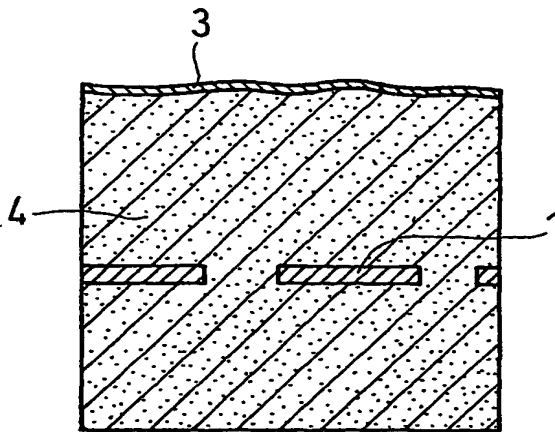


FIG. 5

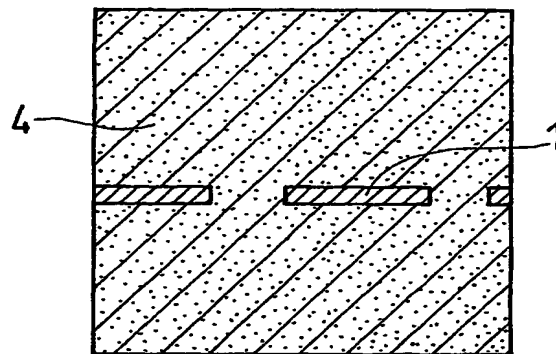
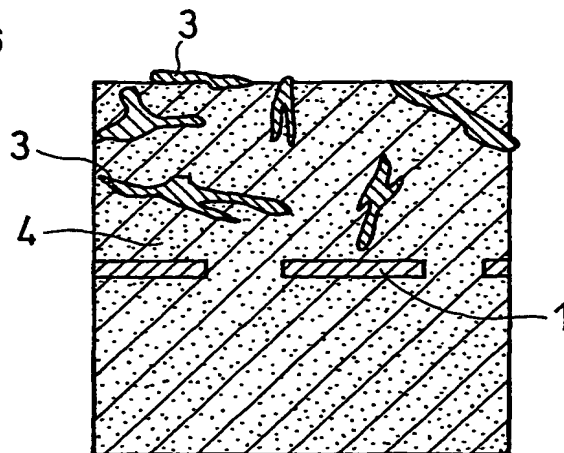


FIG. 6







# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02907

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/32, H01M4/52, H01M4/26, H01M10/30, H01M4/24, H01M4/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/32, H01M4/52, H01M4/26, H01M10/30, H01M4/24, H01M4/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS (nickel hydrogen battery+nickel cadmium battery+nickel cadmium accumulator+nickel cadmium secondary battery)\*manganese  
(in Japanese)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-47380, A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 26 February, 1993 (26.02.93), page 2, column 1, lines 1 to 6 (Family: none)	1-4, 9-14 5-8, 15
A	JP, 10-214619, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98), page 2, column 1, lines 1 to 32 (Family: none)	1-4, 9-14 5-8, 15
A	JP, 9-199119, A (Yuasa Corporation), 31 July, 1997 (31.07.97), page 2, column 1, lines 1 to 29 (Family: none)	1-4, 9-14 5-8, 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
21 June, 2001 (21.06.01)

Date of mailing of the international search report  
10 July, 2001 (10.07.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02907

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The special technical feature of the inventions of claims 1-4, 9-14 is an alkaline storage battery comprising a nickel positive electrode plate provided with a layer made of a manganese compound containing a manganese having a valence number of two or more on the surface of the nickel positive electrode plate, and the inventions are so linked as to form a single general inventive concept only in this point. However the inventions of claims 5-8, 15 relating to a method applied to produce a product defined in claims 1-4 do not include the step of forming a layer made of a manganese compound containing a manganese having a valence number of two or more on the surface of a nickel positive electrode plate, and therefore do not involve the special technical feature that the inventions of claims 1-4, 9-14 involve.

Therefore the inventions of claims 1-4, 9-14 and the inventions of claims 5-8, 15 are not so linked as to form a single general inventive concept, and consequently the inventions of claims 1-15 do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際出願番号 PCT/JP01/02907

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	第2頁, 第1欄, 第1-29行 (ファミリーなし)	

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-4、9-14に記載の発明は、ニッケル正極板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガ化合物からなる層を有することを特別な技術的特徴とすることのみによって単一の一般的発明概念を形成するように関連しているものと認められるが、請求の範囲1-4に記載の製造物の製造のために適用した方法に関する請求の範囲5-8、15に記載の発明は、ニッケル正極板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガ化合物からなる層を形成する工程を有しないから、前記技術的特徴を有しないものと認められる。  
したがって、請求の範囲1-4、9-14に記載の発明と請求の範囲5-8、15に記載の発明とは、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているとは認められず、請求の範囲1-15は発明の単一性の要件を満たしていないものと認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。



E P U S

P C T

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)  
〔P C T 1 8 条、P C T 規則 43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 P 2 5 3 7 9 - P 0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0 ) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 2 9 0 7	国際出願日 (日.月.年) 0 3 . 0 4 . 0 1	優先日 (日.月.年) 0 4 . 0 4 . 0 0
出願人 (氏名又は名称) 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 ( P C T 1 8 条 ) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☒ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 ( P C T 規則 38.2(b) ) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。





## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-4、9-14に記載の発明は、ニッケル正極板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガ化合物からなる層を有することを特別な技術的特徴とすることのみによって単一の一般的発明概念を形成するように関連しているものと認められるが、請求の範囲1-4に記載の製造物の製造のために適用した方法に関する請求の範囲5-8、15に記載の発明は、ニッケル正極板の表面に2以上の価数を有するマンガンを含むマンガ化合物からなる層を形成する工程を有しないから、前記技術的特徴を有しないものと認められる。

したがって、請求の範囲1-4、9-14に記載の発明と請求の範囲5-8、15に記載の発明とは、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているとは認められず、請求の範囲1-15は発明の単一性の要件を満たしていないものと認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。



A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl<sup>7</sup> H 01 M 4 / 3 2, H 01 M 4 / 5 2, H 01 M 4 / 2 6, H 01 M 1 0 / 3 0,  
H 01 M 4 / 2 4, H 01 M 4 / 8 0

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl<sup>7</sup> H 01 M 4 / 32, H 01 M 4 / 52, H 01 M 4 / 26, H 01 M 1 0 / 30,  
H 01 M 4 / 24, H 01 M 4 / 80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使⽤した電⼦データベース (データベースの名称、調査に使⽤した用語)

J O I S (ニッケルスイソテ・ンチ+ニッケルカト・ミウムテ・ンチ+ニッケルカト・ミウムチクテ・ンチ+ゴッケルカト・ミウムニジ・テ・ンチ)\*マソカ・ソ

### C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 5-47380 A (古河電池株式会社) 26. 2月. 1993 (26. 02. 93), 第2頁, 第1欄, 第1-6行 (ファミリーなし)	1-4, 9-14 5-8, 15
A	J P 10-214619 A (三洋電機株式会社) 11. 8月. 1998 (11. 08. 98), 第2頁, 第1欄, 第1-32行 (ファミリーなし)	1-4, 9-14 5-8, 15
A	J P 9-199119 A (株式会社ユアサコーポレーション) 31. 7月. 1997 (31. 07. 97),	1-4, 9-14 5-8, 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 06. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

青木千歌

4 X	9 3 5 1
-----	---------

電話番号 03-3581-1101 内線 3477



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	第2頁, 第1欄, 第1-29行 (ファミリーなし)	

